

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/103080 A1

(51) 国際特許分類⁷: C23C 22/34, 22/50, 22/53, B05D 3/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05860

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 12 日 (12.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-182365 2001 年 6 月 15 日 (15.06.2001) JP

特願2001-182366 2001 年 6 月 15 日 (15.06.2001) JP

特願2001-269995 2001 年 9 月 6 日 (06.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本パーカライジング株式会社 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋 1-1 5-1 Tokyo (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP). ダイハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒563-0044 大阪府池田市ダイハツ町 1-1 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 隆臣 (NAKAYAMA, Takaomi) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋 1-1 5-1 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 裕之 (SATO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋 1-1 5-1 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 大槻 哲郎 (OOTSUKI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋 1-1 5-1 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 松下 忠 (MATSUSHITA, Tadashi) [JP/JP];

〒103-0027 東京都中央区日本橋 1-1 5-1 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 栄作 (OKADA, Eisaku) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 吉田 文也 (YOSHIDA, Fumiya) [JP/JP]; 〒563-0045 大阪府池田市桃園 2 丁目 1-1 ダイハツ工業株式会社内 Osaka (JP). 塩田 克博 (SHIOTA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒563-0045 大阪府池田市桃園 2 丁目 1-1 ダイハツ工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 田中 宏, 外 (TANAKA, Hiroshi et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 9 番 1 4 号 邦楽ビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TREATING SOLUTION FOR SURFACE TREATMENT OF METAL AND SURFACE TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 金属の表面処理用処理液及び表面処理方法

(57) Abstract: A surface treatment method for a metal material comprising iron and/or zinc, which comprises contacting the metal material with a treating solution for surface treatment comprising (A) a compound containing at least one metal element selected from Ti, Zr, Hf and Si and (B) a fluorine-containing compound as a supply source of IIF, wherein the ratio ($K = A/B$) of the total mole weight A of the metals, namely Ti, Zr, Hf and Si, in the compounds of the component (A) to the mole weight B of the fluorine-containing compound (B) in terms of the HF obtained by converting all the fluorine atoms in the fluorine-containing compound is in the range of $0.06 \leq K \leq 0.18$, and the total molar concentration of the metals, namely Ti, Zr, Hf and Si, in the compounds of component (A) is in the range of 0.05 to 100 mmol/L. The treating solution for surface treatment optionally further comprises at least one element selected from among Ag, Al, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Co and Zn. The surface treatment method uses a treating bath free of a component harmful to the environment and also can be employed for depositing a surface treatment film excellent in corrosion resistance after application, on the surface of a metal material containing at least one of iron and zinc.

[続葉有]



(57) 要約:

(A) T i、Z r、H f 及び S i から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物、及び (B) H F の供給源としてのフッ素含有化合物を含有し、且つ成分 (A) の化合物中の T i、Z r、H f 及び S i の金属元素の合計モル重量 A と、成分 (B) のフッ素含有化合物中の全フッ素原子を H F に換算したときのモル重量 B の比である $K = A / B$ が $0.06 \leq K \leq 0.18$ の範囲内であり、且つ成分 (A) の化合物の濃度が T i、Z r、H f 及び S i の金属元素の合計モル濃度として $0.05 \sim 100 \text{ mmol} / \text{L}$ の範囲内である表面処理用処理液に接触させる鉄及び/又は亜鉛を含む金属材料の表面処理方法である。表面処理用処理液に更に A g、A l、C u、F e、M n、M g、N i、C o 及び Z n から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む化合物を配合してもよい。

環境に有害な成分を含まない処理浴で、鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面に、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることができる。

明 細 書

金属の表面処理用処理液及び表面処理方法

技術分野

本発明は、鉄又は亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面に、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることを可能とする金属表面処理用組成物、金属表面処理用処理液、金属表面処理方法及びこの処理液を用いて得られる耐食性に優れる金属材料に関するものである。

背景技術

金属表面に塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させる手法としては、りん酸亜鉛処理法やクロメート処理法が現在一般に用いられている。りん酸亜鉛処理法は、冷延鋼板等の鋼、亜鉛めっき鋼板、及び一部のアルミニウム合金表面に耐食性に優れる皮膜を析出させることができる。しかしながら、りん酸亜鉛処理を行う際には、反応の副生成物であるスラッジの発生が避けられず、且つアルミニウム合金の種類によっては塗装後の耐食性を十分に確保することができない。また、アルミニウム合金に対しては、クロメート処理を施すことによって十分な塗装後の性能を確保することが可能である。しかし、昨今の環境規制から処理液中に有害な6価クロムを含むクロメート処理は敬遠される方向にある。そこで、処理液中に有害成分を含まない金属表面処理方法として、従来から種々の方法が提案されている。

例えば特開2000-204485号公報に、孤立電子対を持つ窒素原子を含有する化合物、或いは前記化合物とジルコニウム化合物とを含有する金属表面用ノンクロムコーティング剤が開示されている。この方法は、

前記コーティング剤を塗布することによって、有害成分である 6 価クロムを含まずに、塗装後の耐食性及び密着性に優れた表面処理皮膜を得ることを可能とするものである。しかしながら、対象とされる金属素材がアルミニウム合金に限られており、且つ塗布及び乾燥によって表面処理皮膜を形成せしめるので、複雑な構造物への適用は困難である。

また、化成反応によって塗装後の密着性及び耐食性に優れる金属表面処理皮膜を析出させる方法として、特開昭 56-136978 号公報、特開平 9-25436 号公報及び特開平 9-31404 号公報等の多数の方法が開示されている。しかしながら、何れも対象とされる金属材料が、素材そのものの耐食性に優れるアルミニウム合金に限定されており、実際の使用用途はアルミ D I 缶等の一部の用途に限られていた。

また、特開 2000-199077 号公報には、金属アセチルアセトネートと、水溶性無機チタン化合物又は水溶性無機ジルコニウム化合物とからなる表面処理組成物を用いて、塗装後の耐食性及び密着性に優れる表面処理皮膜を析出せしめる手法が開示されている。この方法を用いることによって、適用される金属材料がアルミニウム合金以外にマグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛及び亜鉛めっき合金にまで拡大された。しかしながら、この方法では冷延鋼板等の鉄表面に十分な付着量の表面処理皮膜を析出させることは困難であり、鉄表面に対する効果は全く期待できない。

更に、特開平 5-195244 号公報には、クロムフリー塗布型酸性組成物による金属表面処理方法が開示されている。この金属表面処理方法は、耐食性に優れる皮膜となり得る成分の水溶液を金属表面に塗布した後、水洗工程を行わずに焼き付け乾燥することによって皮膜を固定化するものである。従って、皮膜の生成に化学反応を伴わないため、亜鉛めっき鋼板、冷延鋼板及びアルミニウム合金等の金属表面に皮膜処理を施すことが可能である。しかしながら、前記特開 2000-204485 号公報に開示さ

れた発明と同様に、塗布乾燥によって皮膜を生成させるので、複雑な構造物への適用は難しい。

このように、従来技術では、環境に有害な成分を含まず、廃棄物となるスラッジが発生せず、且つ冷延鋼板等の鉄素材や亜鉛素材からアルミニウム合金等の軽金属までの幅広い金属素材に耐食性と密着性に優れる表面処理を施すことは不可能であった。

発明の開示

本発明は、環境に有害な成分を含まない処理浴で、鉄又は亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面に、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることを可能とする表面処理用組成物、表面処理用処理液及び表面処理方法並びに該処理方法で得られる金属材料を提供することを目的とする。

本発明は、次の成分（A）及び成分（B）：

（A）Ti、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物、

（B）HFの供給源としてのフッ素含有化合物、
を含有し、且つ成分（A）の化合物中のTi、Zr、Hf及びSiの金属元素の合計モル重量Aと成分（B）のフッ素含有化合物中の全フッ素原子をHFに換算したときのモル重量Bとの比である $K = A/B$ が $0.06 \leq K \leq 0.18$ の範囲内であることを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面処理用組成物である。

また、本発明は、次の成分（A）、成分（B）及び成分（C）：

（A）Ti、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物、

（B）HFの供給源としてのフッ素含有化合物、

(C) Ag、Al、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Co及びZnから選ばれる元素の少なくとも1種を含む化合物、
を含有し、且つ成分(A)の化合物中のTi、Zr、Hf及びSiの金属元素の合計モル重量Aと、成分(B)のフッ素含有化合物中の全フッ素原子をHFに換算したときのモル重量Bとの比である $K = A/B$ が、 $0.03 \leq K \leq 0.167$ の範囲内であることを特徴とする鉄または亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面処理用組成物である。

また、本発明は、次の成分(A)及び成分(B)：

(A) Ti、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物、

(B) HFの供給源としてのフッ素含有化合物、
を含有し、且つ成分(A)の化合物中のTi、Zr、Hf及びSiの金属元素の合計モル重量Aと、成分(B)のフッ素含有化合物中の全フッ素原子をHFに換算したときのモル重量Bの比である $K = A/B$ が $0.06 \leq K \leq 0.18$ の範囲内であり、且つ成分(A)の化合物の濃度がTi、Zr、Hf及びSiの金属元素の合計モル濃度として $0.05 \sim 100 \text{ mmol/L}$ の範囲内であることを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面処理用処理液である。

また、本発明は、次の成分(A)、成分(B)及び成分(C)：

(A) Ti、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物、

(B) HFの供給源としてのフッ素含有化合物、

(C) Ag、Al、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Co及びZnから選ばれる元素の少なくとも1種を含む化合物、
を含有し、且つ成分(A)の化合物中のTi、Zr、Hf及びSiの金属元素の合計モル重量Aと、成分(B)のフッ素含有化合物中の全フッ素原

子をHFに換算したときのモル重量Bとの比である $K = A/B$ が、 $0.03 \leq K \leq 0.167$ の範囲内であり、且つ成分(A)の化合物の濃度がTi、Zr、Hf及びSiの金属元素の合計モル濃度として $0.05 \sim 100 \text{ mmol/L}$ の範囲内であることを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面処理用処理液である。この表面処理用処理液中の成分(C)の化合物の配合量は、処理液中のフッ素イオンメーターで測定される遊離フッ素イオン濃度が 500 ppm 以下の範囲となるに十分な量にするのが好ましい。

また、上記の各金属表面処理用処理液には、更に、 HClO_3 、 HBrO_3 、 HNO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 及び H_2MoO_4 並びにこれらの酸素酸の塩類の中から選ばれる少なくとも1種を添加してもよい。また、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を添加し、且つpHを2～6の範囲に調整してもよい。更に、水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を添加してもよい。

また、本発明は、予め脱脂処理して清浄化した金属表面を、上記の表面処理用処理液のいずれかと接触させることを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面処理方法である。また、予め脱脂処理して清浄化した金属材料を、該金属材料を陰極とし、上記の表面処理用処理液中にて電解処理することを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面処理方法である。また、上記の界面活性剤を配合し且つpHを2～6の範囲に調整した金属表面処理用処理液を用いた場合は、金属表面の脱脂清浄化処理と表面皮膜形成処理とを行うことができる。

更に、本発明は、鉄系金属材料表面に、上記の表面処理方法によって形成されたTi、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元

素の酸化物及び／又は水酸化物からなる表面処理皮膜層を有し、且つ前記表面処理皮膜の付着量が前記金属元素換算で 30 mg/m^2 以上であることを特徴とする耐食性に優れる金属材料である。また、亜鉛系金属材料表面に上記の表面処理方法によって形成された Ti、Zr、Hf 及び Si から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素の酸化物及び／又は水酸化物からなる表面処理皮膜層を有し、且つ前記表面処理皮膜の付着量が前記金属元素換算で 20 mg/m^2 以上であることを特徴とする耐食性に優れる金属材料である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面に、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を化成反応又は電解反応によって析出させる技術に係わる。ここで、鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属とは、鋼板や亜鉛めっき鋼板などの鉄及び／又は亜鉛からなる金属材料を言う。具体的には、例えば、冷間圧延鋼板、熱間圧延鋼板、鑄鉄及び焼結材等の鉄系金属材料、或は亜鉛ダイキャスト及び電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板等の亜鉛系金属材料である。また、本発明は、鉄又は亜鉛からなる金属材料単独、鉄や亜鉛を組み合わせた金属材料の他に、鉄又は亜鉛の 1 種以上を含む金属材料とマグネシウム合金やアルミニウム合金などの金属材料とを組み合わせた金属材料、例えば鋼板や亜鉛めっき鋼板とアルミニウム合金或いはマグネシウム合金とを組み合わせた金属材料にも適用できる。更に、マグネシウム合金或はアルミニウム合金の単独金属材料にも適用できる。

本発明の鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面処理用組成物は、成分 (A) と成分 (B) を含有する。成分 (A) の Ti、Zr、Hf 及び Si から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物としては、例え

ば TiCl_3 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 H_2TiF_6 、 H_2TiF_6 の塩、 TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、 TiF_4 、 ZrCl_4 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 H_2ZrF_6 、 H_2ZrF_6 の塩、 ZrO_2 、 ZrF_4 、 HfCl_4 、 $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ 、 H_2HfF_6 、 H_2HfF_6 の塩、 HfO_2 、 HfF_4 、 H_2SiF_6 、 H_2SiF_6 の塩、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3$ 及び SiO_2 などが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。

また、成分(B)のHFの供給源としてのフッ素含有化合物には、フッ化水素酸が挙げられるが、そのほかに H_2TiF_6 、 TiF_4 、 H_2ZrF_6 、 ZrF_4 、 H_2HfF_6 、 HfF_4 、 H_2SiF_6 、 HBF_4 、 NaHF_2 、 KHF_2 、 NH_4HF_2 、 NaF 、 KF 、 NH_4F などのフッ素化合物が挙げられる。これらのフッ素含有化合物は2種以上を併用してもよい。

本発明の表面処理用組成物には、上記成分(A)と成分(B)に加えて、更に成分(C)を配合してもよい。成分(C)は、Ag、Al、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Co及びZnから選ばれる元素の少なくとも1種を含む化合物である。これらの化合物は、例えば前記の元素の酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩及び炭酸塩などで、具体的には、 AgCl 、 AlCl_3 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 MgCl_2 、 CuCl_2 、 MnCl_2 、 ZnCl_2 、 NiCl_2 、 CoCl_2 、 Ag_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 、 CuSO_4 、 MnSO_4 、 ZnSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 、 AgNO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ などが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。

本発明の上記の金属の表面処理用組成物は、金属の表面処理に使用するに当たって、水で希釈して或は水に溶解して使用する。すなわち、金属表

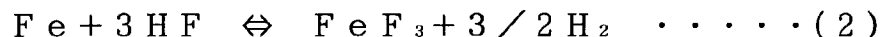
面処理用処理液に調製して使用する。金属表面処理用処理液を調製するには、表面処理用組成物に水を加え、成分（A）の化合物の濃度が、Ti、Zr、Hf及びSiの金属元素の合計モル濃度として0.05～100 mmol/Lの範囲内になるようにする。この金属表面処理用処理液に被処理金属材料を接触させる、或はこの金属表面処理用処理液中で被処理金属材料を電解処理することによって、金属表面に処理皮膜を形成させることができる。

成分（A）の化合物中のTi、Zr、Hf及びSiの金属元素は、十分な量のHFを含有する水溶液中では、 H_2MF_6 （但し、MはTi、Zr、Hf及びSiの中から選ばれる少なくとも1種の金属元素）として存在する。なお、フッ素イオンのモル濃度が成分（A）の化合物中のTi、Zr、Hf及びSiの金属元素の合計モル濃度の6倍に満たない場合は、前記 H_2MF_6 と他の酸の塩との形で存在する。ここで、 H_2MF_6 とHFの間には、



の化学平衡が成り立つ。

そして、本発明の表面処理用処理液に被処理金属材料を浸漬すると、例えば被処理金属材料が鉄の場合は、



のエッチング反応によってHFが消費される。すなわち、上記の（2）式のエッチング反応で、HFが消費されることによって、（1）式の平衡は右へ進み、本発明によって得られる表面処理皮膜の主成分である MO_2 が析出する。得られた皮膜は、使用した金属元素Mの酸化物及び／又は水酸化物である。現時点ではこの皮膜の詳細な解析は行なっていないが、皮膜は非晶質であっても結晶質であっても耐食性及び密着性向上に対する効果は変わらない。

本発明の表面処理用処理液のpHは特に制限はないが、被処理金属材料

のエッチング反応が起こり、且つ、処理液の安定性を考慮すると pH 2～6 が好ましく、より好ましくは 3～5 である。

表面処理用組成物又は表面処理用処理液が成分 (A) と成分 (B) とを含有し、成分 (C) を含有しないとき、(1) 式、(2) 式の化学反応によって耐食性及び密着性に優れる皮膜を析出させるためには、前記 Ti、Zr、Hf 及び Si から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素の合計モル重量 A と、前記フッ素含有化合物中の全 F を HF に換算した時のモル重量 B の比である $K = A/B$ が、 $0.06 \leq K \leq 0.18$ の範囲内にある必要がある。K が 0.18 よりも大きい場合は、耐食性及び密着性を得るに十分な量の皮膜を析出させることはできるが、表面処理用組成物及び表面処理用処理液の安定性が著しく損なわれるため連続操業上の支障を生じる。また、K が 0.06 よりも小さい場合は、(1) 式における平衡が右へ移動し難くなるために、耐食性及び密着性を得るに十分な量の皮膜を短時間で形成させることができない。特に、K が小さい時は鉄素材への皮膜形成不良が著しく、鋼板、亜鉛めっき鋼板、或はこれらとアルミニウム合金やマグネシウム合金との組み合わせからなる金属表面に、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を化成反応によって短時間で析出させることが困難となる。

本発明の表面処理用組成物又は表面処理用処理液は、成分 (A) と成分 (B) に加えて成分 (C) を配合することができる。成分 (C) を配合することにより、成分 (C) の化合物中の Ag、Al、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Co 及び Zn から選ばれる少なくとも 1 種の元素は処理液中 HF 又はフッ素イオンと錯フッ素化合物をつくるため、(1) 式の平衡を右側へ進め皮膜形成反応を促進する効果が生じる。Ag、Al、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Co 及び Zn から選ばれる少なくとも 1 種の錯フッ素化合物を生成する元素を添加することによって、系中の遊離フッ素イオン濃度を加減でき、本発明の表面処理用処理液の被処理金属材料に対す

る反応性を自在にコントロールすることが可能となる。ここで、反応性を簡便にモニターする手法として、フッ素イオンメーターで測定される遊離フッ素イオン濃度を測定する方法を用いることができる。遊離フッ素イオン濃度の望ましい範囲は500ppm以下、より好ましくは300ppm以下である。遊離フッ素イオン濃度が500ppmよりも大きい場合は、処理液中のHF濃度が高いため、(1)式における平衡が右へ移動し難くなり、耐食性及び密着性を得るに十分な量の皮膜を形成させることが困難となる。

また、表面処理用組成物又は表面処理用処理液が成分(A)と成分(B)と成分(C)を含有するとき、(1)式及び(2)式の化学反応によって耐食性及び密着性に優れる皮膜を析出させるためには、前記Kが $0.03 \leq K \leq 0.167$ の範囲にある必要がある。Kが0.167よりも大きい場合は、耐食性及び密着性を得るに十分な量の皮膜を析出させることはできるが、成分(C)を添加した場合は表面処理用組成物及び表面処理用処理液の安定性が著しく損なわれるため連続操業上の支障を生じる。また、Kが0.03よりも小さい場合は、(1)式における平衡が右へ移動し難くなるために、耐食性及び密着性を得るに十分な量の皮膜を短時間で形成させることができない。特に、Kが小さい時は鉄素材への皮膜形成不良が著しく、鋼板、亜鉛めっき鋼板、或はこれらとアルミニウム合金やマグネシウム合金との組み合わせからなる金属表面に、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を化成反応によって短時間で析出させることが困難となる。

本発明は、 H_2MF_6 とHFの平衡反応を利用して金属表面に表面処理皮膜を析出させるものである。そこで、金属表面処理用処理液中の成分(A)のTi、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物の濃度(該化合物を2種以上用いた場合には、その合計モル濃度)は、Ti、Zr、Hf及びSiの金属元素の合計モル濃度が0.0

5 ~ 100 mmol/L の範囲内になる濃度である必要がある。金属元素としての合計モル濃度が 0.05 ~ 100 mmol/L の範囲内であれば、単独で用いても、また何種類かを組み合わせて使用しても差し支えない。合計モル濃度が 0.05 mmol/L 未満であると皮膜成分である前記金属元素の濃度が著しく小さいため、密着性及び耐食性を得るに十分な量の皮膜を形成させ難くなる。また、合計モル濃度が 100 mmol/L より大きくても皮膜は析出するが、密着性及び耐食性が極端に向上することはなく経済的に不利になるだけである。

本発明の表面処理用処理液中の成分である HF は、前述の作用の他に、エッチング反応によって溶出した被処理素材成分を処理浴中にフッ素錯体として保持する役割を担う。この作用によって、本発明の表面処理用処理液はスラッジが発生しない。また、処理液量に対する被処理金属材料の処理量が非常に多い場合は、溶出した被処理金属材料成分を可溶化するために HF 以外の酸、又は被処理金属材料から溶出した金属イオンをキレートすることが可能なキレート剤を添加しても構わない。本発明に用いることができる酸の一例としては、硫酸、塩酸等の無機酸、及び酢酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、琥珀酸、グルコン酸、フタル酸等の有機酸が挙げられる。

更に、本発明の表面処理用処理液には、 HClO_3 、 HBrO_3 、 HNO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 及び H_2MoO_4 並びにこれらの酸素酸の塩類の中から選ばれる少なくとも 1 種を添加することができる。前記酸素酸及びその塩類の中から選ばれる少なくとも 1 種は、被処理金属材料に対する酸化剤として作用し、本発明に於ける皮膜形成反応を促進するのである。

前記の HClO_3 、 HBrO_3 、 HNO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 及び H_2MoO_4 並びにこれらの酸素酸の塩類の中から選ばれる少なくとも 1 種の添加濃度は特に限定はないが、酸化剤として使用

する場合には、10～5000ppm程度の添加量で十分な効果を発揮する。また、 HNO_3 に代表される様に、エッチングされた被処理金属材料成分を処理浴中に保持するための酸としても働く場合は、必要に応じて添加量を増加しても構わない。

本発明の金属表面処理方法は、常法で表面を脱脂処理し、清浄化した被処理金属材料を表面処理用処理液に接触させるだけでよい。これによって、金属素材表面にTi、Zr、Hf及びSiから選ばれる金属元素の酸化物及び／又は水酸化物からなる皮膜が析出し、密着性及び耐食性の良い表面処理皮膜層が形成される。この接触処理はスプレー処理、浸漬処理及び流しかけ処理などのいかなる工法を用いることができ、この接触方法は性能に影響を及ぼさない。前記金属の水酸化物を純粋な水酸化物として得ることは、化学的に困難であり、一般には、前記金属の酸化物に水和水が付いた形態も水酸化物の範疇に入れている。従って、前記金属の水酸化物は熱を加えることによって、最終的には酸化物となる。本発明における表面処理皮膜層の構造は、表面処理を施した後に常温又は低温で乾燥した場合は、酸化物と水酸化物が混在した状態、更に、表面処理後に高温で乾燥した場合は、酸化物のみ乃至は酸化物が多い状態になっていると考えられる。

本発明における表面処理用処理液の使用条件には、特に限定はない。本発明の表面処理液の反応性は、成分(A)のTi、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素の合計モル重量Aと、成分(B)のフッ素含有化合物中の全フッ素をHFに換算した時のモル重量Bの比である $K=A/B$ を変えることによって自在にコントロールできる。更に、成分(C)のAg、Al、Cu、Fe、Mn、Mg、Ni、Co及びZnの中から選ばれる少なくとも1種の錯フッ素化合物を生成する元素を添加することによっても反応性を自在にコントロールできる。そのため、処理温度及び処理時間は処理浴の反応性との組合せで、いかようにも変えること

が可能である。

また、上記の表面処理用処理液に、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤の群の中から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を添加し、更にpHを2～6の範囲に調整する。この表面処理用処理液を用いて金属素材を表面処理する場合は、被処理金属材料を予め脱脂処理し、清浄化しなくとも良好な皮膜を形成させることができる。すなわち、この表面処理用処理液は脱脂化成兼用表面処理剤として使用できる。

本発明の表面処理用処理液には、水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種の高分子化合物を添加してもよい。本発明の表面処理用処理液を用いて表面処理した金属材料は十分な耐食性を有しているが、潤滑性などの更なる機能が必要な場合には、所望の機能に応じて高分子化合物を選択し添加し、処理皮膜の物性を改質してもよい。上記の水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、エチレンと（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリルレートなどのアクリル系単量体との共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、ポリウレタン、アミノ変性フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂など金属の表面処理に常用されている高分子化合物が用いられる。

更に、本発明の表面処理皮膜層を電解処理で形成させる場合は、予め表面を脱脂処理して清浄化した被処理金属を陰極とし、成分（A）のTi、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物と、成分（B）のHFの供給源としてのフッ素含有化合物及び／又は無機酸とを含有する表面処理液で電解し、その後水洗処理を行う。無機酸には硝酸、硫酸、酢酸及び塩酸から選ばれる少なくとも1種の酸が用いられる。

成分（A）の化合物から供給されるTi、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素と、成分（B）から供給されるHF及び／又は前無機酸とは、酸性水溶液中では可溶性の塩を形成し溶解している。ここで、被処理金属材料を陰極として電解処理を行うと、陰極界面では水素の還元反応が起りpHが上昇する。pHの上昇に伴い、陰極界面でのTi、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素の安定性が低下し、酸化物若しくは水を含んだ水酸化物として表面処理皮膜が析出する。

この電解処理の場合は、Ti、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素の合計モル重量Aと、前記フッ素含有化合物中の全FをHFに換算した時のモル重量Bの比である $K = A/B$ が $K \leq 0.167$ であることが好ましい。陰極電解処理の場合、被処理金属材料のエッチング反応は起こらず、還元反応によって表面処理皮膜が析出するため、Kの値には特に下限はない。但し、Kが0.167よりも大きい場合は、電解によるpH上昇で、陰極界面だけではなく表面処理浴バルクでの析出反応が起こる可能性があるため、上限を越えての処理は避けるべきである。

本発明は、金属材料表面にTi、Zr、Hf及びSiから選ばれる金属元素の酸化物及び／又は水酸化物からなる表面処理皮膜層を設けることで、金属材料の耐食性を飛躍的に高めることを可能としたものである。ここで、前記金属元素の酸化物及び水酸化物は、酸やアルカリに侵され難く化学的に安定な性質を有している。実際の金属の腐食環境では、金属の溶出が起こるアノード部ではpHの低下が、また酸素の還元反応等が起こるカソード部ではpHの上昇が起こる。従って、耐酸性及び耐アルカリ性に劣る表面処理皮膜は、腐食環境下で溶解しその効果が失われていく。本発明における表面処理皮膜層の主成分は、酸やアルカリに侵されにくいため、腐食環境下においても優れた効果が持続する。

また、前記の金属元素の酸化物及び水酸化物は、金属と酸素を介したネットワーク構造を作るため、非常に良好なバリアー皮膜となる。金属材料の腐食は、使用される環境によっても異なるが、一般には水と酸素が存在する状況での酸素要求型腐食であり、その腐食スピードは塩化物等の成分の存在によって促進される。ここで、本発明の表面処理皮膜層は、水、酸素、及び腐食促進成分に対するバリアー効果を有するため、優れた耐食性を発揮できる。

ここで、前記バリアー効果を利用して、冷間圧延鋼板、熱間圧延鋼板、鑄鉄及び焼結材等の鉄系金属材料の耐食性を高めるには、前記金属元素換算で 30 mg/m^2 以上の付着量が必要であり、好ましくは 40 mg/m^2 以上、より好ましくは 50 mg/m^2 以上の付着量である。また、亜鉛又は亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板等の亜鉛系金属材料の耐食性を高めるには、前記金属元素換算で 20 mg/m^2 以上の付着量が必要であり、好ましくは 30 mg/m^2 以上の付着量である。付着量の上限に関しては特に制限はないが、付着量が 1 g/m^2 を越えると、表面処理皮膜層にクラックが発生し易くなり、均一な皮膜を得る作業が困難となる。従って、鉄系金属材料、亜鉛系金属材料ともに、好ましい付着量の上限は 1 g/m^2 であり、より好ましくは 800 mg/m^2 である。

実施例

以下に実施例を比較例とともに挙げ、本発明の表面処理用組成物、表面処理用処理液及び表面処理方法の効果を具体的に説明する。なお、実施例で使用した被処理素材、脱脂剤及び塗料は市販されている材料の中から任意に選定したものであり、本発明の表面処理用組成物、表面処理用処理液及び表面処理方法の実際の用途を限定するものではない。

〔供試板〕

実施例と比較例に用いた供試板の略号と内訳を以下に示す。

- ・ S P C : 冷延鋼板 (J I S - G - 3 1 4 1)
- ・ G A : 両面合金化溶融亜鉛メッキ鋼板 (メッキ目付量 45 g/m^2)
- ・ A l : アルミニウム合金板 (6 0 0 0 系アルミニウム合金)
- ・ M g : マグネシウム合金板 (J I S - H - 4 2 0 1)

〔処理工程〕

実施例及びりん酸亜鉛処理以外の比較例は以下の処理工程で処理を行った。

アルカリ脱脂→水洗→皮膜化成処理→水洗→純水洗→乾燥。

比較例におけるりん酸亜鉛処理は以下の処理工程で処理を行った。

アルカリ脱脂→水洗→表面調整→りん酸亜鉛処理→水洗→純水洗→乾燥。

比較例における塗布型クロメート処理は以下の処理工程で処理を行った。

アルカリ脱脂→水洗→純水洗→乾燥→クロメート処理液塗布→乾燥。

アルカリ脱脂は、実施例、比較例ともにファインクリーナー L 4 4 6 0 (登録商標：日本パーカライジング(株)製)を2%に水道水で希釈し、 40°C にて120秒間、被処理板にスプレーして使用した。

皮膜処理後の水洗、及び純水洗は、実施例、比較例ともに室温で30秒間、被処理板にスプレーした。

実施例 1

硫酸チタン(IV)水溶液とフッ化水素酸を用いて、TiとHFのモル重量比Kが0.16であり、Ti濃度が 2 g/L の表面処理用組成物を調製した。前記表面処理用組成物をイオン交換水で希釈し、更に NaHF_2 試薬と NaOH 試薬を添加して前記Kが0.06であり、且つ、Tiモル濃度が 10 mmol/L であり、且つpHが2.8である表面処理用処理液を調製した。この表面処理用処理液中の遊離フッ素イオン濃度は、フッ素イオンメータ(東亜電波工業株式会社製：IM-55G)で測定した結果、 510 ppm であった。

脱脂後に水洗を施した供試板を陰極とし、陽極にカーボン電極を用いて、 35°C に加温した前記表面処理用処理液中で 5 A/dm^2 の電解条件で 5 秒間電解して表面処理を行った

実施例 2

ヘキサフルオロチタン酸 (IV) 水溶液とフッ化水素酸を用いて、Ti と HF のモル重量比 K が 0.06 であり、Ti 濃度が 1 g/L の表面処理用組成物を調製した。前記表面処理用組成物をイオン交換水で希釈し、更に硫酸チタン (IV) 水溶液を添加して前記 K が 0.16 であり、且つ、Ti モル濃度が 0.05 mmol/L である液を作り、これに更に HBrO_3 試薬を 50 ppm 添加して表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、 40°C に加温した上記表面処理用処理液に、90 秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 3

ヘキサフルオロジルコン酸 (IV) 水溶液と硝酸ジルコン (IV) 水溶液とフッ化水素酸とを用いて、Zr と HF のモル重量比 K が 0.18 であり、Zr モル濃度が 50 mmol/L となる液を調製し、この液に更に NaNO_3 試薬を 5000 ppm 及び水溶性アクリル系高分子化合物 (ジュリマー AC-10L : 日本純薬株式会社製) を固形分濃度が 1% になるように添加して表面処理用処理液を調製した。

脱脂処理後に水洗を施した供試板を、 50°C に加温した上記の表面処理用処理液に、60 秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 4

硝酸ジルコン (IV) 水溶液とヘキサフルオロ珪酸水溶液と NH_4F 試薬を用いて、Zr と Si のモル比が 1 : 1 であり、Zr と Si の合計モル重量と HF のモル重量比 K が 0.08 であり、且つ、Zr と Si の合計モル濃度が 100 mmol/L である液を調製した。この液に、更に、 HCl

O_3 試薬 150 ppmと H_2WO_4 試薬 50 ppm添加して表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、30℃に加温した上記の表面処理用処理液に、90秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 5

硫酸チタン(IV)水溶液とフッ化水素酸を用いて、TiとHFのモル重量比Kが0.16であり、Ti濃度が2g/Lの表面処理用組成物を調製した。この表面処理用組成物を水道水で希釈し、更に $NaHF_2$ 試薬を添加して前記Kが0.03であり、且つ、Tiモル濃度が1mmol/Lとなる液を調製した。この液に更に $AgNO_3$ 試薬をAgとして300ppmとNaOH試薬を添加してpHが3.5の表面処理用処理液にした。この表面処理用処理液中の遊離フッ素イオン濃度は、フッ素イオンメータで測定した結果、250ppmであった。

脱脂後に水洗を施した供試板を、45℃に加温した上記の表面処理用処理液に、120秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 6

ヘキサフルオロチタン酸(IV)水溶液とフッ化水素酸を用いて、TiとHFのモル重量比Kが0.03であり、Ti濃度が10g/Lの表面処理用組成物を調製した。前記表面処理用組成物を水道水で希釈し、更に硫酸チタン(IV)水溶液を添加して前記Kが0.167であり、且つ、Tiモル濃度が100mmol/Lとなる液を調製し、この液に、 $HBrO_3$ 試薬を50ppm、 $Al(NO_3)_3$ 試薬をAlとして15ppm、 $Fe(NO_3)_3$ 試薬をFeとして10ppm、更にアンモニア水を添加して、pHが4.1である表面処理用処理液を調製した。この表面処理用処理液中の遊離フッ素イオン濃度は、フッ素イオンメータで測定した結果、30ppmであった。

脱脂後に水洗を施した供試板を、50℃に加温した上記表面処理用処理液に60秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 7

ヘキサフルオロジルコン酸(IV)水溶液と NH_4F 試薬を用いて、ZrとHFのモル重量比Kが0.1であり、Zrモル濃度が 1 mmol/L となる液を調製した。この液に、 NaNO_2 試薬を 100 ppm 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 試薬をMgとして 2000 ppm 、更にアンモニア水を添加してpHが4.5である表面処理用処理液を調製した。この表面処理用処理液中の遊離フッ素イオン濃度は、フッ素イオンメータで測定した結果、 5 ppm であった。

脱脂後に水洗を施した供試板を、40℃に加温した上記表面処理用処理液に、90秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 8

ヘキサフルオロジルコン酸(IV)水溶液とフッ化水素酸を用いて、ZrとHFのモル重量比Kが0.15であり、Zr濃度が 20 g/L の表面処理用組成物を調製した。前記表面処理用組成物を水道水で希釈し、更に NH_4F 試薬を添加して前記Kが0.08であり、且つ、Zrモル濃度が 10 mmol/L となる液を調製した。この液に、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 試薬をCuとして 5 ppm 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 試薬をMnとして 100 ppm 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 試薬をZnとして 1500 ppm 、更にアンモニア水を添加してpHが3.0である表面処理用処理液を調製した。この表面処理用処理液中の遊離フッ素イオン濃度は、フッ素イオンメータで測定した結果、 200 ppm であった。

脱脂後に水洗を施した供試板に、35℃に加温し表面処理用処理液を120秒間スプレーで噴霧して表面処理を行った。

実施例 9

フッ化ハフニウムとフッ化水素酸を用いて、HfとHFのモル重量比Kが0.15であり、Hfモル濃度が0.05 mmol/Lとなる液を調製した。この液に、Cu(NO₃)₂試薬をCuとして1 ppm、H₂MoO₄試薬を100 ppm、35% - H₂O₂水を10 ppm、更にアンモニア水を添加してpHが5.0である表面処理用処理液を調製した。この表面処理用処理液中の遊離フッ素イオン濃度は、フッ素イオンメータで測定した結果、1 ppmであった。

脱脂後に水洗を施した供試板に、40℃に加温した表面処理用処理液を120秒間スプレーで噴霧して表面処理を行った。

実施例 10

ヘキサフルオロ珪酸水溶液とフッ化水素酸を用いて、SiとHFのモル重量比Kが0.14であり、Si濃度が10 g/Lの表面処理用組成物を調製した。前記表面処理用組成物を水道水で希釈し、Siモル濃度を50 mmol/Lとした後に、Ni(NO₃)₂試薬をNiとして50 ppm、Co(NO₃)₂試薬をCoとして800 ppm、H₂MoO₄試薬を15 ppm及びHVO₃試薬を50 ppm添加し、更にアンモニア水でpHを5.9に調整し、更にノニオン系界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド付加モル数：12モル）を2 g/L添加して表面処理用処理液とした。この表面処理用処理液中の遊離フッ素イオン濃度は、フッ素イオンメータで測定した結果、500 ppmであった。

脱脂処理を行わずに塗油されたままの供試板に、50℃に加温した上記表面処理用処理液を90秒間スプレーで噴霧して、脱脂と同時に表面処理を行った。

比較例 1

硫酸チタン（IV）水溶液とフッ化水素酸を用いて、TiとHFのモル重

量比Kが0.1であり、Ti濃度が5 g/Lの表面処理用組成物を調製した。前記表面処理用組成物をイオン交換水で希釈し、更にNaHF₂試薬を添加して前記Kが0.02であり、且つ、Tiモル濃度が90 mmol/Lとなる表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、50℃に加温した上記の表面処理用処理液に120秒間浸漬して表面処理を行った。

比較例 2

ヘキサフルオロジルコン酸(IV)水溶液とNH₄F試薬を用いて、ZrとHFのモル重量比Kが0.17であり、Zrモル濃度が0.02 mmol/Lとなる表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗を施した供試板に、45℃に加温した上記表面処理用処理液を90秒間スプレーで噴霧して表面処理を行った。

比較例 3

市販のクロミッククロメート処理薬剤であるアルクロム713（登録商標：日本パーカライジング（株）製）を3.6%に水道水で希釈し、更に全酸度、遊離酸度をカタログ値の中心に調整した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、35℃に加温した前記クロメート処理液に60秒間浸漬してクロメート処理を行った。

比較例 4

市販のノンクロメート処理薬剤であるバルコート3756（登録商標：日本パーカライジング（株）製）を2%に水道水で希釈し、更に全酸度、遊離酸度をカタログ値の中心に調整した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、40℃に加温した前記ノンクロメート処理液に60秒間浸漬してノンクロメート処理を行った。

比較例 5

脱脂後に水洗を施した供試板に、表面調整処理剤であるブレパレンZN

（登録商標：日本パーカライジング（株）製）を 0.1% に水道水で希釈した液を室温で 30 秒間スプレーで噴霧した後に、パルボンド L 3020（登録商標：日本パーカライジング（株）製）を 4.8% に水道水で希釈し、更に全酸度、遊離酸度をカタログ値の中心に調整した 42℃ のりん酸亜鉛化成処理液に浸漬してりん酸亜鉛皮膜を析出させた。

比較例 6

市販の塗布型クロメート処理薬剤であるジंकロム 1300AN（登録商標：日本パーカライジング（株）製）をイオン交換水で希釈し、乾燥後の Cr 付着量が 30 mg/m² 目標となるようにバーコーターで塗布し乾燥した。

上記の実施例及び比較例で表面処理した各供試板について、表面処理皮膜の外観評価、表面処理皮膜層の付着量の測定、表面処理皮膜の耐食性評価、及び塗装性能の評価を行なった。

〔表面処理皮膜の外観評価〕

実施例及び比較例で得た表面処理板の外観を目視で判定した。その表面処理皮膜の外観評価結果を表 1 に示す。

表 1

	表面処理後の外観				
	S P C	G A	E G	A l	M g
実施例 1	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
実施例 2	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
実施例 3	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
実施例 4	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
実施例 5	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
実施例 6	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
実施例 7	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
実施例 8	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
実施例 9	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
実施例 10	均一干渉色	均一灰黒色	均一灰黒色	均一白色	均一白色
比較例 1	ムラ	ムラ	ムラ	白色、ムラ	白色、ムラ
比較例 2	析出せず	析出せず	析出せず	皮膜析出せず	皮膜析出せず
比較例 3	析出せず	若干黄変	若干黄変	黄金色	黄金色
比較例 4	析出せず	析出せず	析出せず	白色均一	白色、ムラ
比較例 5	灰色均一	灰色均一	灰色均一	白色、ムラ	白色、ムラ
比較例 6	均一	均一	均一	均一	均一

表 1 に示すように、実施例は、全ての供試板に対して均一な皮膜を得ることができた。対して、比較例では全ての供試板に対して均一な皮膜を析出させることはできなかった。

〔表面処理皮膜層の付着量〕

実施例及び比較例で得た表面処理板の表面処理皮膜層の付着量を測定した。測定は、蛍光 X 線分析装置（理学電気工業（株）製：システム 3 2 7 0）を用い、皮膜中の元素の定量分析を行い、算出した。その結果を表 2 に示す。

表 2

	表面処理皮膜層の付着量 (Ti,Zr,Hf及びSiの合計付着量 : mg/m ²)		
	S P C	G A	E G
実施例 1	3 2	2 1	2 5
実施例 2	3 6	2 2	3 0
実施例 3	8 1	4 5	5 8
実施例 4	6 2	3 3	3 8
実施例 5	5 2	2 8	3 6
実施例 6	8 8	5 1	6 2
実施例 7	7 2	4 8	6 1
実施例 8	1 3 3	6 1	6 5
実施例 9	1 1 5	5 5	5 9
実施例 10	1 5 8	6 7	6 9
比較例 1	2 5	1 3	1 8
比較例 2	Trace	Trace	Trace
比較例 3	Trace	Cr 35	Cr 45
比較例 4	Trace	Trace	Trace
比較例 5	皮膜重量 2.3 g/m ²	皮膜重量 4.5 g/m ²	皮膜重量 2.1 g/m ²
比較例 6	Cr 3 1	Cr 3 2	Cr 3 2

表 2 に示すように、実施例は、全ての供試板に対して目標とする付着量を得ることができた。対して、比較例 1 及び比較例 2 では本発明の範囲である付着量を得ることはできなかった。

〔表面処理皮膜の耐食性評価〕

実施例及び比較例で得た表面処理板に 5 % - N a C l 水溶液を噴霧 (S P C は 2 時間、亜鉛メッキ鋼板は 2 4 時間) し、塩水噴霧後の錆び (S P C は赤錆、亜鉛めっき鋼板は白錆) 発生面積を下記評価基準に従って評価した。その表面処理皮膜の耐食性評価結果を表 3 に示す。

錆び発生面積

5 % 未満 : ◎

5 % 以上 1 0 % 未満 : ○

1 0 % 以上 2 0 % 未満 : △

2 0 % 以上 : ×

表 3

	表面処理皮膜層の耐食性		
	S P C	G A	E G
実施例 1	○	◎	◎
実施例 2	○	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎
実施例 4	◎	◎	◎
実施例 5	◎	◎	◎
実施例 6	◎	◎	◎
実施例 7	◎	◎	◎
実施例 8	◎	◎	◎
実施例 9	◎	◎	◎
実施例 10	◎	◎	◎
比較例 1	×	△	△
比較例 2	×	△	△
比較例 3	×	○	○
比較例 4	×	×	×
比較例 5	△	△	△
比較例 6	×	◎	◎

表 3 にみるように、実施例は全ての供試板に対して良好な耐食性を示した。対して比較例 1 及び比較例 2 では本発明の範囲である皮膜付着量に達していないため、耐食性が劣っていた。比較例 3 は、クロメート処理剤であるため、G A 及び E G の耐食性は比較的良好であったが、S P C の耐食性は著しく劣っていた。比較例 4 は、アルミニウム合金用のノンクロメート処理剤であるため、S P C、G A、E G とともに十分な耐食性が得られなかった。比較例 5 は、現在塗装下地として一般に用いられるりん酸亜鉛処理であるが、実施例には及ばない結果であった。また、比較例 6 は、亜鉛めっき鋼板用の塗布型クロメート処理薬剤である為、亜鉛めっき鋼板であ

るGAとEGは良好な耐食性を示したが、SPCの耐食性は実施例に及ばなかった。

〔塗装性能評価〕

（１）評価板の作成

実施例及び比較例で得た表面処理板の塗装性能を評価するため、以下に示す工程で塗装を行った。

カチオン電着塗装→純水洗→焼き付け→中塗り→焼き付け→上塗り→焼き付け。

- ・カチオン電着塗装：エポキシ系カチオン電着塗料（エレクトロン9400：関西ペイント(株)製）、電圧200V、膜厚20 μ m、175℃20分焼き付け

- ・中塗り塗装：アミノアルキッド系塗料（アミラックTP-37グレー：関西ペイント(株)製）、スプレー塗装、膜厚35 μ m、140℃20分焼き付け

- ・上塗り塗装：アミノアルキッド系塗料（アミラックTM-13白：関西ペイント(株)製）、スプレー塗装、膜厚35 μ m、140℃20分焼き付け

（２）塗装性能評価

上記の塗装を施した表面処理板の塗装性能の評価を行った。評価項目と評価方法と略号を以下に示す。なお、電着塗装完了時点での塗膜を電着塗膜、上塗り塗装完了時点での塗膜を3coats塗膜と称することとする。

① SST：塩水噴霧試験（電着塗膜）

鋭利なカッターでクロスカットを入れた電着塗装板に5%-NaCl水溶液を840時間噴霧（JIS-Z-2371に準ずる）した。噴霧終了後にクロスカット部からの両側最大膨れ幅を測定した。

② SDT：塩温水試験（電着塗膜）

鋭利なカッターでクロスカットを入れた電着塗装板を、50℃に昇温した5%-NaCl水溶液に240時間浸漬した。浸漬終了後に水道水で水洗→常温乾燥した電着塗膜のクロスカット部のセロテープ剥離を行い、クロスカット部からの両側最大剥離幅を測定した。

③ 1st A D H : 1次密着性 (3coats塗膜)

3coats塗膜に鋭利なカッターで2mm間隔の碁盤目を100個切った。碁盤目部のセロテープ剥離を行い碁盤目の剥離個数を数えた。

④ 2nd A D H : 耐水2次密着性 (3coats塗膜)

3coats塗装板を40℃の脱イオン水に240時間浸漬した。浸漬後に鋭利なカッターで2mm間隔の碁盤目を100個切った。碁盤目部のセロテープ剥離を行い碁盤目の剥離個数を数えた。

⑤ C C T : 複合環境サイクルテスト

鋭利なカッターでクロスカットを入れた3coats板を複合サイクル試験機に入れ、塩水噴霧 (5%-NaCl, 50℃, 17時間) →乾燥 (70℃, 3時間) →塩水浸漬 (5%-NaCl水溶液, 50℃, 2時間) →自然乾燥 (25℃, 2時間) サイクルを60サイクル施した。60サイクル後のクロスカット部からの膨れ幅を測定し以下に示す評価基準に従って評価した。

両側最大膨れ幅

3mm未満	: ◎
3mm以上5mm未満	: ○
5mm以上10mm未満	: △
10mm以上	: ×

電着塗膜の塗装性能評価結果を表4に示す。

表 4

	電着塗膜の塗装性能					
	SST			SDT		
	SPC	GA	Al	SPC	GA	Al
実施例 1	4.0	5.2	0.5	3.1	4.5	0.5
実施例 2	4.0	5.0	0.3	3.6	4.9	0.5
実施例 3	2.8	4.3	0.5	2.5	4.0	0.3
実施例 4	3.7	4.7	0.5	3.1	5.0	0.5
実施例 5	3.9	4.8	0.5	3.2	5.1	0.5
実施例 6	2.5	4.1	0.3	2.4	4.2	0.3
実施例 7	2.5	4.0	0.3	2.7	4.0	0.5
実施例 8	2.8	4.0	0.5	2.0	3.8	0.3
実施例 9	2.7	4.0	0.5	2.1	3.6	0.5
実施例 10	2.5	3.9	0.3	2.0	3.6	0.3
比較例 1	10.0<	6.5	0.6	10.0<	6.2	1.0
比較例 2	10.0<	10.0<	1.5	10.0<	10.0<	2.2
比較例 3	10.0<	6.7	0.5	10.0<	5.8	0.3
比較例 4	10.0<	8.5	0.6	10.0<	10.0<	0.8
比較例 5	3.7	5.5	0.5	6.0	5.8	1.2

表 4 にみるように、実施例は全ての供試板に対して良好な耐食性を示した。対して比較例 1 では、T i と H F のモル重量比 K が 0.02 であるため、処理浴中の T i 濃度に対して、H F 濃度が高く表面処理皮膜が十分に析出せず耐食性が劣っていた。また、比較例 2 では、Z r 濃度が 0.02 mmol/L であるため、表面処理皮膜を析出させるに十分な Z r 濃度に達しておらず耐食性が劣っていた。比較例 3 はアルミ合金用のクロメート処理剤、比較例 4 はアルミ合金用のノンクロメート処理剤であるため、Al の耐食性は優れていたが、他の供試板の耐食性は明らかに実施例に劣っていた。比較例 5 は、現在、カチオン電着塗装下地として一般に用いられているりん酸亜鉛処理である。しかしながら、比較例 5 においても、全ての供試板の耐食性を向上させることはできなかった。

3coats 板の密着性評価結果を表 5 に示す。

表 5

	3coats塗膜の塗装性能												
	1st ADH				2nd ADH				CCT				
	SPC	GA	Al	Mg	SPC	GA	Al	Mg	SPC	GA	Al	Mg	
実施例 1 ～ 実施例 10	0	0	0	0	0	0	0	0	◎	◎	◎	◎	
比較例 1	0	0	0	0	5	3	0	0	×	△	△	△	
比較例 2	0	0	0	0	7	6	9	10	×	×	△	△	
比較例 3	0	0	0	0	20	0	0	0	×	△	◎	◎	
比較例 4	0	0	0	0	19	9	0	0	×	×	○	△	
比較例 5	0	0	0	0	0	0	0	0	◎	◎	○	△	

表5にみるように、実施例は、全ての供試板に対して良好な密着性を示した。1stADHに関しては、比較例においても良好な結果であったが、2ndADHでは、りん酸亜鉛処理以外は全ての供試板に対して良好な密着性を示す水準はなかった。また、3coats板のCCT評価結果は、実施例1～10では、全ての供試板に対して良好な耐食性を示した。対して比較例1～5では、全ての供試板の耐食性を向上させることはできなかった。

以上の結果から、本発明品である表面処理用組成物、表面処理用処理液及び表面処理方法を用いることによって、処理浴及び処理条件を変えることなくSPC、GA、Al及びMg表面に密着性と耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることが可能であることが明らかである。また、比較例5において、表面処理後の処理浴中にはりん酸亜鉛処理時の副生成物であるスラッジが発生していた。しかしながら、本発明の実施例においては、何れの水準においてもスラッジの発生は認められなかった。

産業上の利用の可能性

本発明の表面処理用組成物、表面処理用処理液及び表面処理方法は、従来技術では不可能であった、環境に有害な成分を含まない処理浴で、鉄又は亜鉛の少なくとも1種を含む金属の表面に、塗装後の耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることを可能とする画期的な技術である。また、本発明によれば、りん酸亜鉛処理では避けられなかったスラッジの発生も防止することができる。本発明は、鋼板、亜鉛めっき鋼板とアルミニウム合金及びマグネシウム合金との組み合わせ、もしくは各々の金属単独からなる金属表面にも適用でき有用である。更に、本発明においては、表面調整工程を必要としないため処理工程の短縮、省スペース化、を図ることも可能である。

請 求 の 範 囲

1. 次の成分 (A) 及び成分 (B):

(A) T i、Z r、H f 及び S i から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物、

(B) H F の供給源としてのフッ素含有化合物、
を含有し、且つ成分 (A) の化合物中の T i、Z r、H f 及び S i の金属元素の合計モル重量 A と、成分 (B) のフッ素含有化合物中の全フッ素原子を H F に換算したときのモル重量 B との比である $K = A/B$ が $0.06 \leq K \leq 0.18$ の範囲内であることを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面処理用組成物。

2. 次の成分 (A)、成分 (B) 及び成分 (C):

(A) T i、Z r、H f 及び S i から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物、

(B) H F の供給源としてのフッ素含有化合物、

(C) A g、A l、C u、F e、M n、M g、N i、C o 及び Z n から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む化合物、

を含有し、且つ成分 (A) の化合物中の T i、Z r、H f 及び S i の金属元素の合計モル重量 A と、成分 (B) のフッ素含有化合物中の全フッ素原子を H F に換算したときのモル重量 B との比である $K = A/B$ が、 $0.03 \leq K \leq 0.167$ の範囲内であることを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面処理用組成物。

3. 次の成分 (A) 及び成分 (B):

(A) T i、Z r、H f 及び S i から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物、

(B) H F の供給源としてのフッ素含有化合物、

を含有し、且つ成分（Ａ）の化合物中のＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ及びＳｉの金属元素の合計モル重量Ａと、成分（Ｂ）のフッ素含有化合物中の全フッ素原子をＨＦに換算したときのモル重量Ｂの比である $K = A/B$ が $0.06 \leq K \leq 0.18$ の範囲内であり、且つ成分（Ａ）の化合物の濃度がＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ及びＳｉの金属元素の合計モル濃度として $0.05 \sim 100 \text{ mmol/L}$ の範囲内であることを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも１種を含む金属の表面処理用処理液。

４．次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ及びＳｉから選ばれる少なくとも１種の金属元素を含む化合物、

（Ｂ）ＨＦの供給源としてのフッ素含有化合物、

（Ｃ）Ａｇ、Ａｌ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＺｎから選ばれる元素の少なくとも１種を含む化合物、

を含有し、且つ成分（Ａ）の化合物中のＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ及びＳｉの金属元素の合計モル重量Ａと、成分（Ｂ）のフッ素含有化合物中の全フッ素原子をＨＦに換算したときのモル重量Ｂとの比である $K = A/B$ が、 $0.03 \leq K \leq 0.167$ の範囲内であり、且つ成分（Ａ）の化合物の濃度がＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ及びＳｉの金属元素の合計モル濃度として $0.05 \sim 100 \text{ mmol/L}$ の範囲内であることを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも１種を含む金属の表面処理用処理液。

５．フッ素イオンメーターで測定される遊離フッ素イオン濃度が 500 ppm 以下の範囲となるように成分（Ｃ）の化合物を添加することを特徴とする請求の範囲第４項に記載の金属の表面処理用処理液。

６．請求の範囲第３～５項のいずれかに記載の表面処理用処理液に、更に、 HClO_3 、 HBrO_3 、 HNO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 及び H_2MoO_4 並びにこれらの酸素酸の塩類の中から選ば

れる少なくとも 1 種を添加したことを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面処理用処理液。

7. 請求の範囲第 3 ～ 6 項のいずれかに記載の表面処理用処理液に、更に、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種の界面活性剤を添加し、且つ pH を 2 ～ 6 の範囲に調整したことを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面処理用処理液。

8. 請求の範囲第 3 ～ 7 項のいずれかに記載の表面処理用処理液に、更に、水溶性高分子化合物及び水分散性高分子化合物から選ばれる少なくとも 1 種の高分子化合物を添加したことを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面処理用処理液。

9. 予め脱脂処理して清浄化した金属表面を、請求の範囲第 3 ～ 8 項のいずれかに記載の表面処理用処理液と接触させることを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面処理方法。

10. 予め脱脂処理して清浄化した金属材料を、該金属材料を陰極として、請求の範囲第 3 ～ 8 項記載の表面処理用処理液中にて電解処理することを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の表面処理方法。

11. 請求の範囲第 7 項に記載の表面処理用処理液を金属表面と接触させ、金属表面の脱脂処理と皮膜化成処理を同時に行うことを特徴とする鉄又は亜鉛の少なくとも 1 種を含む金属の脱脂化成兼用表面処理方法。

12. 鉄系金属材料表面に請求の範囲第 9 ～ 11 項のいずれかに記載の表面処理方法によって形成された Ti、Zr、Hf 及び Si から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素の酸化物及び／又は水酸化物からなる表面処理皮膜層を有し、且つ前記表面処理皮膜の付着量が前記金属元素換算で 30 mg/m²以上であることを特徴とする耐食性に優れる金属材料。

13. 亜鉛系金属材料表面に請求の範囲第 9 ～ 11 項のいずれかに記載

の表面処理方法によって形成されたTi、Zr、Hf及びSiから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物及び／又は水酸化物からなる表面処理皮膜層を有し、且つ前記表面処理皮膜の付着量が前記金属元素換算で20mg/m²以上であることを特徴とする耐食性に優れる金属材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C22/34, 22/50, 22/53//B05D3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C22/00-22/86, B05D3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 9320260 A1 (Henkel Corp.), 14 October, 1993 (14.10.93), Description, page 5, line 1 to page 15, line 26; Claims & JP 07-505447 A	1-13
Y	US 4338140 A (Hooker Chem. & Plastics Corp.), 06 July, 1982 (06.07.82), Description, column 1, lines 10 to 17; column 3, line 40 to column 16, line 37; Claims & JP 57-41377 A	1-13
Y	GB 2165165 A (Parker Chem. Co.), 09 April, 1986 (09.04.86), Full description; Claims & JP 61-91369 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2002 (06.09.02)Date of mailing of the international search report
17 September, 2002 (17.09.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-341574 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 27 November, 1992 (27.11.92), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 22/34, 22/50, 22/53 // B05D 3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C22/00-22/86, B05D 3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 9320260 A1 (HENKEL COPR) 1993. 10. 14 明細書第5頁第1行~第15頁第26 行、請求の範囲 & JP 07-505447 A	1-13
Y	US 4338140 A (HOOKER CHEM & PLASTICS CORP) 1982. 07. 06 明細書第1欄第10行~同欄第17行、明 細書第3欄第40行~第16欄第37行、請求の範囲 & JP 5 7-41377 A	1-13
Y	GB 2165165 A (PARKER CHEM CO)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.09.02

国際調査報告の発送日

17.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子



4E 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	1986. 04. 09 明細書全文、請求の範囲 & JP 61-91369 A JP 04-341574 A (日本ペイント株式会社) 1992. 11. 27 (ファミリーなし)	1-13